

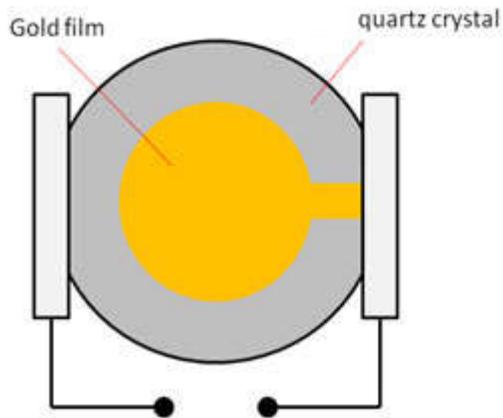
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

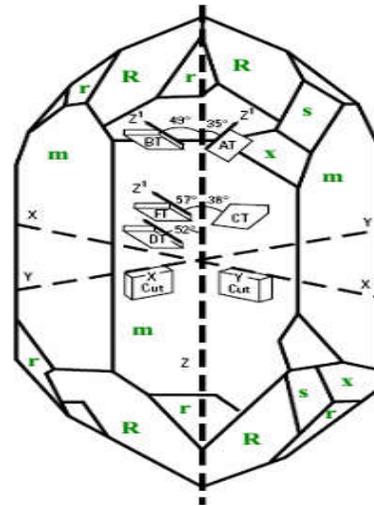
2.1 Quartz Crystal Microbalance (QCM)

Quartz terdiri dari dua unsur, silikon dan oksigen (rumus kimia: SiO_2) dan merupakan salah satu senyawa yang paling banyak tersedia di bumi. QCM merupakan sebuah sensor piezoelektrik yang digunakan untuk mendeteksi perubahan massa. Bahan piezoelektrik adalah suatu bahan yang apabila diberi stress (tekanan) mekanik akan menghasilkan medan listrik. QCM biasanya dimanfaatkan sebagai biosensor yang salah satu penggunaannya untuk sensor molekul protein (Talib et al., 2006). Sebuah sensor QCM biasanya terdiri dari *wire holder* yang terjepit antara dua elektroda emas pada bagian tengah kuarsa, seperti ditunjukkan seperti pada Gambar 2.1a.

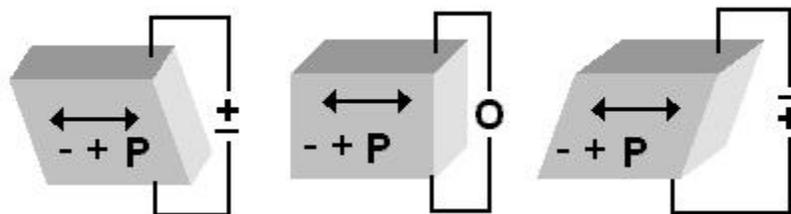
Dari bentuk kristalnya, SiO_2 memiliki trigonal-trapezohedral yang mana bentuk simetri kristal menghasilkan sebuah prisma heksagonal dengan mempunyai struktur enam topi R-face/r-face pada setiap ujungnya yang ditunjukkan seperti pada Gambar 2.1b. Prisma face yang disebut sebagai m-face dan face cap ditetapkan sebagai R dan r-face . R-faces disebut sebagai wajah belah ketupat utama dan r-face disebut sebagai wajah belah ketupat kecil. Seperti digambarkan dalam Gambar 2.1b, ada tiga dari setiap face pada kedua ujung kristal kuarsa.



Gambar 2.1a. QCM Sensor.

Gambar 2.1b. Kristal kuarsa SiO₂.

Cara kerja sensor QCM berdasarkan efek piezoelektrik, dimana material piezoelektrik akan menghasilkan listrik ketika diberikan suatu tekanan mekanik pada material tersebut dan begitu juga efek sebaliknya dapat terjadi ketika kristal kuarsa diberikan suatu medan listrik maka akan terjadi perubahan mekanik pada kristal kuarsa, sehingga terjadi suatu deformasi yang menghasilkan getaran pada kristal kuarsa (Jauch Quartz, 2007).



Gambar 2.2 Model Getaran kristal kuarsa.

Dalam upaya untuk modifikasi, pada umumnya QCM dilapisi dengan suatu senyawa kimia ataupun di etsa dengan larutan reaktif kimia. Dengan melakukan proses

etsa atau pelapisan, maka sensor dapat menghasilkan suatu peningkatan fungsi, salah satu peningkatan yang terjadi yaitu pada frekuensi maupun daya sensor dari QCM tersebut. Penggunaan kristal kuarsa sebagai sensor massa berkaitan dengan frekuensi resonansi dan deposisi perubahan massa yang ditunjukkan berdasarkan pada persamaan sauerbrey. Sauerbrey (Sauerbrey, 1959) menunjukkan sebuah gambaran penelitian mengenai hubungan massa dan frekuensi sebagaimana rumus berikut ini :

$$f = \frac{2f_q^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} m \quad 2.1$$

Keterangan :

f :Perubahan frekuensi (Hz)

m :Perubahan massa (gram)

f_q : Frekuensi awal (Hz)

A :Luas Permukaan elektroda (cm²)

ρ_q :Density kristal kuarsa (2,648 g/cm³)

μ_q :Modulus shear dari kristal (2,947 x 10¹¹ g/cm²)

Dalam pengukuran perubahan ketebalan kuarsa pada sensor QCM, maka digunakan persamaan (2.1). Persamaan (2.1) dapat diturunkan menjadi:

$$f = \frac{2f_q^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} m \quad 2.2$$

Dimana;

$$m = \rho A V \quad 2.3$$

$$m = \rho A d \quad 2.4$$

Sehingga jika disubtitusi :

$$f = \left[\frac{2f_q^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \right] \rho A d \quad 2.5$$

$$d = \left[\frac{\sqrt{\rho_q\mu_q}}{2f_q^2} \right] \rho f \quad 2.6$$

Dimana $\rho_q\mu_q$ merupakan nilai tetap, sehingga :

$$d = \frac{f}{2f_q^2} \quad 2.7$$

Keterangan :

h :Perubahan ketebalan (μm)

f :Perubahan frekuensi (Hz)

f_q :Frekuensi awal (Hz)

QCM memiliki masing-masing karakteristik ketebalan kuarsa. QCM yang tersedia secara komersial memiliki ketebalan khas $\pm 166,7 \mu\text{m}$ untuk sensor QCM dengan frekuensi 10 MHz sedangkan ketebalan $\pm 300 \mu\text{m}$ untuk sensor dengan

frekuensi 5 Mhz. Resonansi frekuensi dari QCM berbanding terbalik dengan ketebalan kristal kuarsa, oleh karena itu untuk mendapatkan sensitifitas massa yang tinggi maka ketebalan kuarsa perlu dikurangi seminimal mungkin dengan pengurangan pada area resonantor (Goyal, 2006).

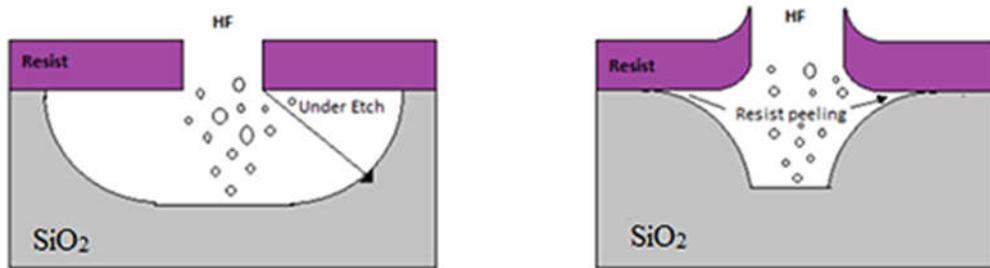
Sensitivitas QCM dalam mengukur massa ditentukan oleh rasio massa terukur dan massa keseluruhan bagian yang bervibrasi pada daerah aktifnya. Yang dimaksud dengan daerah aktif vibrasi pada QCM adalah daerah resonator Gambar 2.1a. Berdasarkan persamaan 2.7 diatas, mengurangi ketebalan kuarsa QCM akan memberikan pengaruh terhadap frekuensi yang dihasilkan. Upaya untuk menipiskan daerah getaran dapat dilakukan dengan cara mengurangi ketebalan dari kuarsa menggunakan teknik etsa basah.

2.2 Masking

Masking dalam proses etsa basah merupakan lapisan pertama yang dibuat dengan tujuan untuk menutupi/melindungi bagian yang tidak ingin dihilangkan saat proses etsa berlangsung (Zhuang & Edgar, 2005). Syarat bahan untuk dijadikan *masking* harus memiliki sifat adhesif dengan film (SiO_2) dan mempunyai ketahanan yang cukup kokoh dalam artian *masking* tidak bereaksi dengan larutan etsa seperti KOH dan HF selama proses etsa.

Macam-macam *masking* QCM yang pertama adalah *photoresist masking* menggunakan film photoresist (*Photo Sensitive Film*) merupakan bahan polimer yang dilapisi dengan teknik fotolitografi. Kelebihan dari *masking* ini adalah tahan terhadap larutan etsa seperti KOH dan HF. Kekurangan dari *masking* ini adalah tingkat adesif

dengan film SiO_2 yang buruk sehingga saat proses etsa berlangsung menyebabkan terjadinya *overetching* sehingga pola yang ingin dibentuk akan rusak atau membentuk pola yang tidak diinginkan, *photoresist masking* biasa digunakan untuk proses etsa pada perangkat PCB .



Gambar 2.3 Etsa *masking Photoresist* diatas SiO_2

Masking yang ke dua adalah menggunakan Au/Cr (emas), Au merupakan bahan adesif terhadap kaca yang tentunya juga adesif terhadap SiO_2 , teknik pelapisan Au biasanya menggunakan teknik *sputtering* yang merupakan salah satu teknik dalam PVD (*Physical Vapor Deposition*). Kelebihan dari *masking* ini adalah sangat adesif terhadap SiO_2 sedangkan kekurangannya adalah Au bereaksi terhadap larutan etsa KOH maupun HF, sehingga pada saat proses etsa berlangsung maka *masking* akan rusak dan terlihat banyak cacat berupa titik-titik lubang lihat gambar 2.4. Kecacatan yang terjadi menyebabkan kuarsa tidak terlindungi dan mengakibatkan pola yang terbentuk juga rusak, tetapi masalah ini masih bisa diminimalisir dengan menambahkan dua lapisan Au dan mengontrol waktu etsa serta konsentrasi larutan etsa. Namun, tindakan ini tentu kurang efektif karena memerlukan banyak biaya tambahan.

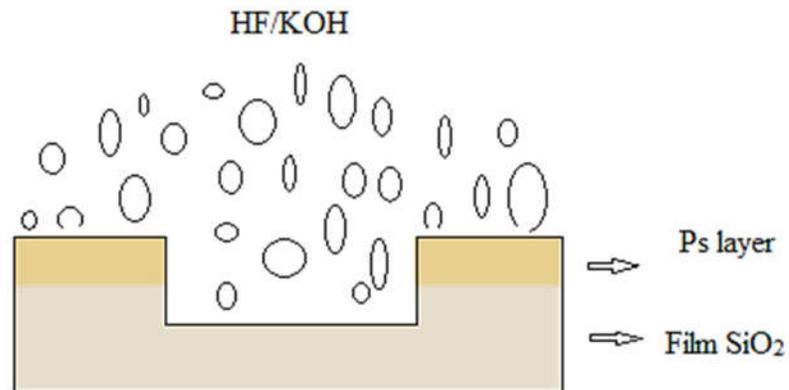


Gambar 2.4 Deposisi *masking* Au diatas film SiO₂

Masking ketiga adalah polistiren yang merupakan bahan polimer termasuk dalam bahan termoplastik yang dapat diubah bentuk dengan proses pemanasan. Selain itu polistiren juga dapat digunakan sebagai bahan pelapis untuk pembuatan lapisan tipis dengan cara, menlarutkan polistiren dengan larutan penyangga seperti xylene, toluena dan tetrahidrofur (THF). Kelebihan dari polistiren adalah bentuknya yang transparan, kaku, getas dan memiliki ketahanan panas yang baik dengan titik leleh 230-240 °C.

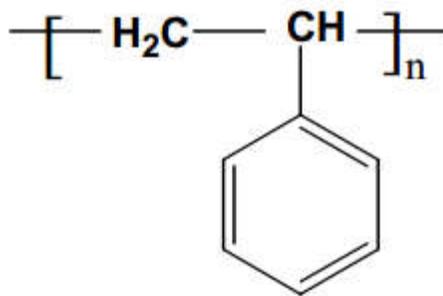
Bahan polimer bisa dibentuk dalam berbagai macam aplikasi, contoh dalam kehidupan sehari-hari bahan polimer polistiren bisa dibuat menjadi bahan rumah tangga dengan cara pembentukan secara *anealing*, sehingga polistiren akan menjadi kenyal dan sangat *extensible*, kemudian polistiren mudah diproses untuk pembuatan botol, gelas dan lain lain (U.S. Patent, 1983). Pelapisan polistiren dilakukan dengan menggunakan teknik *spin coating*. *Spin coating* merupakan pembentukan lapisan melalui proses pemutaran (*spin*). Pelapisan bahan polimer berbentuk gel dilapiskan dengan cara diteteskan pada suatu substrat yang disimpan di atas piringan yang dapat berputar, karena adanya gaya sentripetal ketika piringan berputar, maka bahan tersebut dapat tertarik ke pinggir substrat dan tersebar merata (Sahu dkk., 2009).

Dalam fungsinya sebagai bahan *masking* untuk proses etsa, polistiren memiliki keunggulan dari sifat lebih adesif dari pada *photoresist masking* dan memiliki ketahanan yang kuat dengan larutan etsa HF maupun KOH. Hal ini karena polistiren merupakan bahan plastik yang tidak bereaksi terhadap larutan etsa.



Gambar 2.5 Etsa masking polistiren diatas film SiO₂.

Rumus kimia dari polistiren adalah $(C_8H_8)_n$, polistiren secara struktural memiliki rantai hidrokarbon panjang dengan kelompok fenil yang dilampirkan pada setiap atom karbon lainnya.

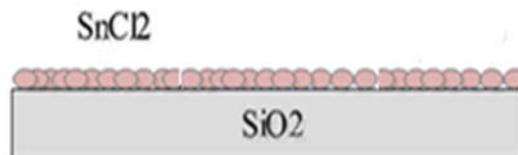


Gambar 2.6 struktur polistiren.

Masking keempat adalah timah putih SnCl_2 . Timah merupakan unsur ke-49 yang paling banyak terdapat di kerak bumi dimana timah memiliki kandungan 2 ppm

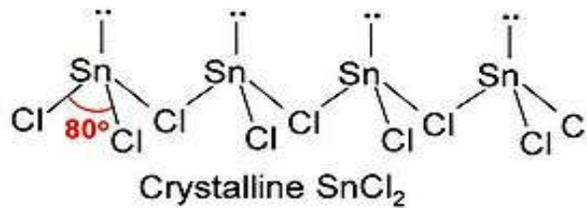
jika dibandingkan dengan seng 75 ppm, tembaga 50 ppm, dan 14 ppm untuk timbal. Logam timah banyak dipergunakan untuk melapisi dengan tujuan agar bahan yang terlapisi timah dapat tahan terhadap korosi, selain itu timah juga banyak digunakan sebagai agen pereduksi (dalam larutan asam). Dalam kegunaannya pada kehidupan sehari-hari, SnCl_2 banyak dipergunakan untuk melapisi kaleng kemasan makanan dan pelapisan pipa yang terbuat dari logam. Sifat timah tidak mudah dioksidasi dan tahan terhadap korosi disebabkan karena adanya lapisan oksida timah yang menghambat proses oksidasi lebih jauh, sehingga timah dapat bertahan terhadap korosi air distilasi, korosi zat asam dan air laut.

Dalam fungsinya sebagai bahan *masking* untuk proses etsa, SnCl_2 memiliki keunggulan dari sifat lebih adesif dari pada *photoresist masking* dan memiliki ketahanan yang cukup kuat dengan larutan etsa HF maupun KOH, karena SnCl_2 merupakan senyawa pereduksi larutan asam sehingga dapat meminimalisir terjadinya korosi dari larutan asam.



Gambar 2.7 Masking SnCl_2 diatas film SiO_2 .

SnCl_2 memiliki sepasang elektron dalam keadaan padat, kristal SnCl_2 membentuk rantai yang terhubung melalui jembatan klorida seperti yang ditunjukkan pada gambar dibawah.



Gambar 2.8 Struktur tin (II) klorida.

2.3 Metode Etsa basah

Etsa basah adalah metode kimia untuk penghapusan materi melalui perendaman suatu bahan target atau substrat dalam bak berisi zat/larutan etsa. Etsa basah paling banyak digunakan untuk pembuatan modifikasi perangkat elektronik, keperluan etsa dilakukan untuk menghapus materi yang tidak diinginkan seperti residu/ polimer atau film tipis dari permukaan sampel, transfer pola, *wafer planarization*, isolasi dan pembersihan (Iida & Ito, 1971). Etsa basah termasuk teknik yang hemat biaya, dan mempunyai proses yang cukup cepat akan tetapi juga memiliki kekurangan diantaranya selektivitas yang tinggi terhadap substrat ke zat/larutan etsa, kesulitan dalam untuk mengontrol parameter, rentan terhadap tingkat cacat yang tinggi pada substrat, sulit mendefinisikan ukuran etsa yang terbentuk lebih kecil dari 1 μ m, dan menghasilkan limbah kimia.

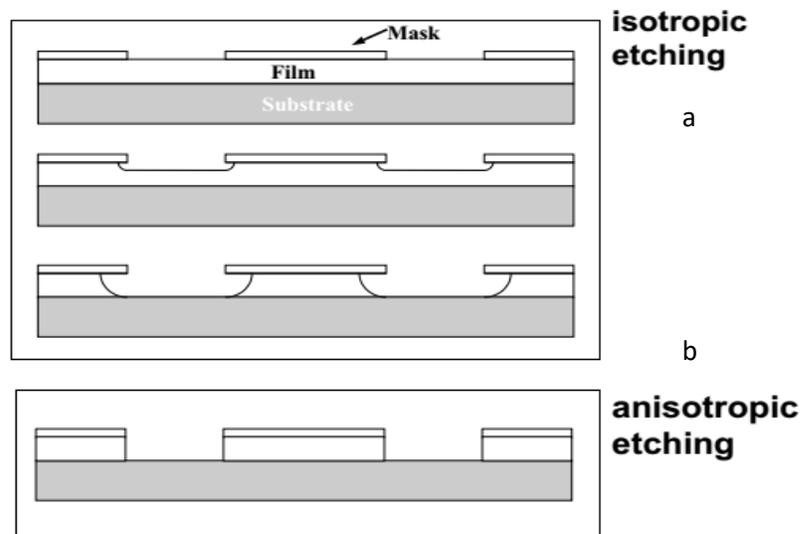
Etsa basah bersifat isotropik atau multiarah, yang menunjukkan bahwa film atau sampel terukir pada tingkat kedalaman yang sama dalam segala arah berbeda, sedangkan etsa kering menggunakan plasma yang bersifat anisotropik atau satu arah etsa (Judy, 2001). Etsa isotropik merupakan material etsa yang memiliki tingkat struktur yang sama dan akan menghilangkan material yang berada di bawah masker etsa pada tingkat yang sama, hal ini dikenal sebagai *undercutting* (Gambar 2.9 a dan

b). *Undercutting* adalah jarak lateral per sisi bawah *masking* seperti yang ditunjukkan pada (Gambar 2.9 b). Hal ini dapat digambarkan oleh anisotropi laju etsa yang dirumuskan sebagai berikut :

$$A = 1 \frac{R_L}{R_V} \quad 2.8$$

Di mana R_L adalah laju etsa lateral, dan R_V adalah laju etsa vertikal. Untuk bentuk anisotropik etsa, $A = 1$ sedangkan untuk etsa isotropik sempurna, $A = 0$.

Laju etsa (*etching rate*) untuk keperluan etsa basah secara intuitif didefinisikan sebagai seberapa cepat materi atau film dihapus dari permukaan. Laju etsa dibatasi oleh dua mekanisme dasar, difusi atau kinetik (pengaktifan). Laju etsa (*etching rate*) dapat diperlambat dan dalam beberapa kasus (misalnya, dalam saluran dalam dan sempit) reaksi etsa dapat berhenti karena difusi faktor pembatas. Namun, efek ini dapat diminimalkan dengan agitasi (dorongan) etsa, sehingga didapatkan struktur yang hampir sempurna dengan permukaan bulat (Gambar 2.9).



Gambar 2.9 Etsa Isotropik dan etsa anisotropik.

Tabel 2.1 Perbedaan antara etsa Isotropik dan etsa anisotropik :

Etsa Isotropik	Etsa anisotropik
<ul style="list-style-type: none"> • Laju etsa sama ke segala arah. • Laju etsa menyamping, hampir sama besarnya dengan laju etsa vertikal. • Etsa tingkat tidak tergantung pada orientasi tepi masker. 	<ul style="list-style-type: none"> • Tingkat Etsa tergantung pada orientasi kristal. • Tingkat etsa menyamping dapat lebih besar atau lebih kecil dari etsa vertikal, tergantung pada orientasi masker tepi ke sumbu kristal. • Berorientas pada tepi masker.

Laju etsa dari substrat tertentu tergantung pada komposisi dari konsentrasi larutan, waktu, dan suhu. Dengan membuat variasi laju etsa yang kompatibel dengan substrat akan menghasilkan laju etsa yang stabil dan dikatakan berhasil (George. N, 2010). Standar prosedur larutan etsa yang paling umum dari etsa isotropik silikon adalah menggunakan HF/Nitric/Acetic Acid (HNA) dan larutan basa kuat yaitu KOH. Laju etsa dapat dihitung dengan mengukur ketebalan film sebelum dan sesudah proses etsa dan dibagi dengan durasi waktu etsa (Soo, 2012).

$$\text{Laju etsa} = \frac{d}{t} \quad 2.9$$

Keterangan :

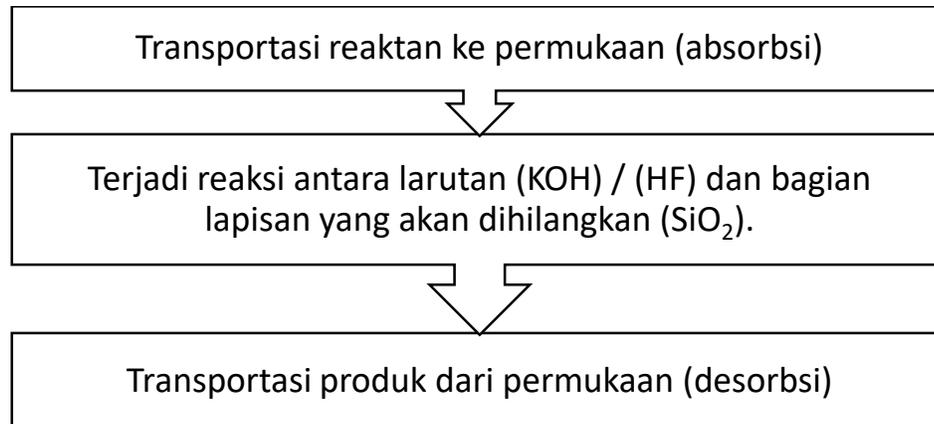
d = selisih ketebalan sebelum dan sesudah etsa (μm)

t = waktu etsa (jam)

Hasil pembentukan pola/profil, tingkat kedalaman etsa dan nilai etsa dapat ditentukan dengan alat *topography measurement system* (TMS), yang dapat secara

langsung mengukur tingkat kedalaman dari materi yang dihapus. Sedangkan pengamatan morfologi dari *masking* dan perbedaan pola etsa dilihat menggunakan mikroskop optik dengan perbesaran tertentu.

Skema proses etsa basah :



2.4 Larutan Etsa KOH

Kalium hidroksida adalah basa kuat yang terbuat dari logam alkali kalium yang bernomor atom 19 pada tabel periodik. Kalium Hidroksida, biasa disebut potas api dengan rumus KOH. Nama lain Kalium Hidroksida yaitu Kaustik Kalium, Potash Alkali, Potassia dan Kalium Hidrat. KOH biasa digunakan untuk proses pembersihan bahan tekstil. KOH merupakan senyawa kimia alkali kaustik yang mudah larut dalam air dan mudah terbakar, selain itu zat ini cepat menyerap karbon dioksida. KOH mempunyai titik lebur 406 °C dan titik didih 1320 °C.

Dalam kegunaannya sebagai larutan etsa, KOH memiliki keunggulan dibandingkan larutan etsa yang bersifat asam seperti HF, HNO₃ dan CH₃COOH yaitu KOH tidak berbahaya dan tidak merusak tubuh karena KOH bersifat basa namun tetap

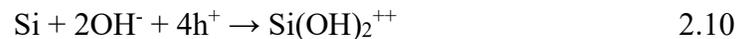
memiliki sifat korosif yang kuat untuk proses etsa SiO_2 (Sung-Ihl Kim, 2009). Pada temperatur yang tinggi padatan KOH mengkristal dalam bentuk struktur kristal NaCl.

Pada temperatur ruang akan terpecah menjadi K^+ dan OH^- (Muller & Wiley, 1994). Potasium (K^+) merupakan ion metal alkali dan seperti sodium (Na^+) memiliki sifat difusi yang sangat cepat.



Gambar 2.10 Struktur KOH (James A. Ibers, 1960).

Secara reaksi kimia dapat dijelaskan pengaruh oksidasi senyawa KOH akan bereaksi dengan SiO_2 dan menghilangkan oksida dari SiO_2 dengan ekstraksi dari unsur OH pada KOH, berikut reaksinya :



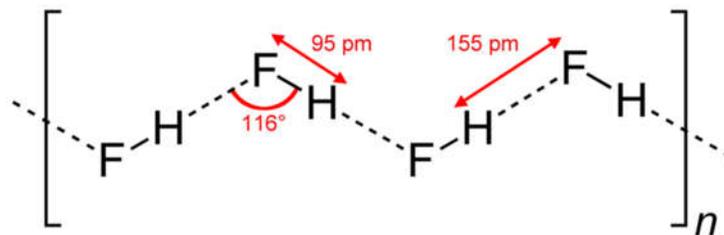
2.5 Larutan etsa HF

Hidrogen Florida (HF) adalah Larutan asam yang bersifat korosif. Senyawa ini dapat berbentuk gas maupun cairan tidak berwarna dan merupakan sumber utama dari industri fluor. HF digunakan secara luas dalam industri petrokimia dan semikonduktor sebagai larutan super asam yang dipergunakan untuk mengikis bahan kaca, metal, silika, keramik dan karbonat (Sacher & Yelon, 1991). Hidrogen fluorida dapat

menguap pada suhu kamar, penguapan gas hidrogen florida jauh lebih tinggi dibandingkan hidrogen halida lainnya. Hal ini karena hidrogen florida memiliki tekanan uap yang lebih ringan dari udara. Dalam medium air atau cairan, asam florida (HF) adalah asam kuat, karena ikatan hidrogen antara HF dan molekul air, yang membatasi tingkat disosiasi menjadi ion.

Dalam kegunaannya sebagai larutan etsa adalah sifat korosifnya yang sangat kuat sehingga dapat mengikis material kaca dengan cepat jika dibandingkan dengan larutan etsa seperti KOH. Bentuk HF relatif lebih kuat dari sisi ikatan antar molekul hidrogen. Padatan HF terdiri dari rantai zigzag molekul HF, struktur molekul HF, dengan H-F obligasi pendek 95 pm, atom-atom senyawa HF terikat dengan molekul dan jarak antar molekul H-F dari 155 pm ke atom tetangga.

Sedangkan liquid HF juga terdiri dari rantai molekul HF yang kuat dan susunan hampir sama dengan padatan HF tetapi perbedaanya ada pada susunan rantai yang lebih pendek yaitu terdiri dari lima atau enam molekul, struktur HF dapat dilihat pada Gambar 2.9.



Gambar 2.11 Struktur HF (Benjah, 2008).

Secara reaksi kimia dapat dijelaskan pengaruh oksidasi senyawa HF akan bereaksi dengan SiO₂ dengan reaksi sebagai berikut :



Silikon dioksida bereaksi dengan hidrogen fluorida untuk menghasilkan produk silikon tetrafluorida (SiF₄) dan produk hidrogen air dapat diartikan produk silika terpisah dari oksigen dengan menghasilkan bagian yang teretsa dengan tetraflourida dan kemudian menguap bersama dengan unsur air.